ÉTUDE

N° 435

SUR LES

SULFURES ALCALINS

SYNTHÈSE

Présentée à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le 20 Janvier 1888

PAR

Henri POMAYROL

Né à Estagel (Pyrénées-Orientales), le 23 décembre 1862

LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE TOULOUSE

1er ACCESSIT CONCOURS FIN D'ANNÉE (1884-85)

1er PRIX, CONCOURS DES TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE (1885-86)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re Classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE GUSTAVE FIRMIN

PLACE DE LA MAIRIE

Imprimeur-Éditeur

DE L'ASSOCIATION GÉNÉRALE DES ÉTUDIANTS DE MONTPELLIER

M DCCC LXXX VIII

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534908_0033

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

PROFESSEURS

MM.	J.-E. DIACON (I. P. ✪), DIRECTEUR	*Chimie générale.*
	J.-E. PLANCHON ✻✻✻ (I.P. ✪).	*Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*
	F. JEANJEAN (I. P. ✪).	*Chimie analytique et Toxicologie.*
	L. SOUBEIRAN ✻✻✻✻.	*Pharmacie.*
	A. IMBERT (A. ✪).	*Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES & AUXILIAIRES

MM.	MASSOL, chargé du cours	*Minéralogie et Hydrologie.*
	COURCHET, chargé du cours. . .	*Matière médicale.*
	GAY, Agrégé	*Pharmacie Galénique.*
	MALOSSE, Agrégé	*Chimie minérale.*

AGRÉGÉS

MM. T. MALOSSE ✻ (A. ✪).
G. MASSOL.
L. COURCHET.
F. GAY.

Secrétaire : H. GOT (I. P. ✪).
Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (A. ✪).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A mon Père. A ma Mère

A mon Frère. A ma Sœur

A tous mes Parents

A mes Maîtres

Meis et Amicis

H. POMAYROL.

INTRODUCTION

L'importance des sulfures alcalins aux points de vue pharmaceutique et hydrologique suffira, croyons-nous, à justifier l'idée de notre étude.

Ce travail aurait cependant été incomplet, si nous avions passé sous silence la partie chimique. Elle seule, en effet, nous permet de comprendre certaines réactions ayant trait à la préparation des produits pharmaceutiques et aux eaux minérales.

Nous avons donc divisé notre sujet en trois parties :

Chapitre Premier. — Des sulfures alcalins au point de vue chimique.

Chapitre II. — Pharmacologie.

Chapitre III. — Hydrologie.

Dans la première partie, nous essayons d'établir le rapport des sulfures alcalins avec les oxydes correspondants ; nous donnons ensuite la classification des sulfures et nous indiquons les propriétés, la constitution et les modes de préparation des sulfures alcalins.

La deuxième partie traite des produits pharmaceutiques à base de sulfures alcalins et de leurs effets thérapeutiques.

Nous consacrons la troisième partie à l'étude des eaux sulfurées sodiques. Nous y exposons les diverses hypothèses émises sur leur origine et nous indiquons la manière de les distinguer des eaux sulfurées calciques.

Nous terminons enfin par l'analyse d'une eau sulfureuse.

Tel est le résumé du travail que nous avons l'honneur de soumettre à l'appréciation et à la bienveillance de nos Juges.

Qu'il nous soit permis, avant d'entrer en matière, d'adresser à tous nos Maîtres l'expression de notre reconnaissance pour les savantes leçons qu'ils nous ont prodiguées ; nous prions en particulier M. le professeur Soubeiran et M. Astre, chef des travaux pratiques, d'agréer l'hommage de notre plus vive gratitude, pour les excellents conseils qu'ils ont bien voulu nous donner, et pour les notes qu'ils ont mises à notre disposition.

ETUDE

SUR LES

SULFURES ALCALINS

CHAPITRE PREMIER

DES SULFURES ALCALINS AU POINT DE VUE CHIMIQUE

Rapport des sulfures alcalins avec les oxydes. — Classification des sulfures. — Propriétés des sulfures alcalins. — Leur constitution, leur préparation.

On comprend sous le nom de *sulfures* des composés résultant de la combinaison du soufre et d'un corps simple ou complexe, comme l'ammonium, appartenant le plus souvent à la classe des métaux, mais pouvant être un métalloïde, comme l'arsenic, l'antimoine, etc.

La dénomination de *sulfures métalliques* a été conservée pour les sulfures d'arsenic, d'antimoine, etc., parce que ces corps, depuis peu rangés parmi les métalloïdes, en raison de

leurs affinités chimiques, faisaient partie, dans les anciennes classifications, du groupe des métaux dont ils se rapprochent par leurs propriétés physiques.

Toutefois, de la dénomination commune dans laquelle on embrasse tous ces composés il ne faudrait pas conclure à une analogie absolue dans les propriétés chimiques. La présence dans la molécule d'un corps tel que le soufre, d'un corps *amphigène,* comme l'appelait Berzelius, c'est-à-dire capable de donner indifféremment naissance à des bases ou à des corps analogues aux acides, doit influer sur la nature du composé. L'élément uni au soufre sera-t-il fortement électro-positif, comme le potassium, le sodium, le composé aura un caractère basique ; au contraire, la molécule renfermera-t-elle à côté du soufre un élément éléctro-négatif, un métalloïde, l'arsenic par exemple, le composé aura un caractère acide. En raison de ces propriétés, Berzelius divisait les sulfures métalliques en sulfobases, en sulfides, pour les rapprocher des oxybases, des oxydes acides, avec lesquels ils présentent les analogies les plus étroites. En effet, de même que les oxydes métalliques peuvent s'unir aux acides pour former des sels, de même les sulfures des métaux électro-positifs (sulfobases) peuvent s'unir aux sulfures des métalloïdes ou des métaux électro-négatifs (sulfides de Berzelius) et former des sulfosels. Les sulfures d'arsenic, d'antimoine, par exemple, se dissolvent dans une dissolution de sulfure alcalin et forment un sulfosel, sulfoantimonite ou sulfoantimoniate. Il existe aussi des sulfures qui peuvent jouer indifféremment le rôle de sulfacides ou de sulfobases, le sulfure de zinc par exemple ; d'autres ne peuvent jouer le rôle de sulfacide ou de sulfobase qu'en prenant ou en perdant du soufre. Le bisulfure de fer FeS^2, par exemple, appartient à ce groupe de sulfures dits *singuliers.*

Cette analogie des sulfures et des oxydes se comprend encore, si l'on considère que, le soufre et l'oxygène apparte-

nant à la même famille, peuvent se substituer l'un à l'autre dans les combinaisons, sans trop modifier les propriétés du composé formé. En effet, le soufre et l'oxygène ont des rapports si intimes que Dumas appelait le soufre de l'oxygène solide ; aussi dans son essai de classification naturelle, Dumas place-t-il le soufre à côté de l'oxygène.

L'action des réactifs sur les sulfures présente aussi les plus étroites analogies avec l'action des réactifs sur les oxydes ; toutefois, les sulfures sont plus stables que les oxydes. L'analogie des oxydes et des sulfures une fois établie, nous pouvons classer les sulfures comme les oxydes.

CLASSIFICATION DES SULFURES

Sulfures basiques. — Cette classe comprend les sulfures des métaux alcalins, potassium, sodium, ammonium, lithium et alcalino-terreux, calcium, baryum, magnésium, qui, dans leur union avec les sulfures métalliques, se comportent comme de véritables sulfobases.

Sulfures acides. — Les métaux capables par leur union avec l'oxygène de donner naissance à des acides forment des sulfacides avec le soufre.

Exemple : les sulfures de Sb, As, Sn, Or. Mis en présence d'un sulfure alcalin, ils s'y dissolvent en donnant un sulfosel.

$$Sb^2\ S^3 + K^2S = Sb^2S^3K^2S = \text{Sulfoantimonite de K}$$

Sulfures singuliers. — Le bisulfure de fer doit être regardé comme un sulfure singulier, par suite de son inaptitude à s'unir aux autres sulfures et de la facilité avec laquelle il perd du soufre par la calcination.

Sulfures indifférents. — Ils peuvent jouer indifféremment le rôle de sulfures basiques ou de sulfacides, suivant qu'ils sont mis en présence d'un sulfure acide ou d'un sulfure basique.

(1) $3ZnS + 3K^2S = 3\,(ZuSK^2S)$ = Sulfure zinco-potassique

(2) $Ph^6S^2\ 2ZnS$ = Sulfophosphure de zinc

Dans (1) ZnS joue le rôle de sulfacide.

Dans (2) ZnS joue le rôle de sulfobase par rapport au sulure de phosphore.

Sulfures salins. — Ce sont des combinaisons d'un sulfure basique avec un sulfure supérieur ou un sulfacide.

Exemple : $Fe^3S^4 = FeS + Fe^2S^3$

Ces composés sont très-répandus dans la nature ; ils constituent, la plupart, des minerais de fer, de cuivre.

Frémy (1) a proposé une division des sulfures basée sur l'action de l'eau sur ces corps. Lorsqu'on examine, en effet, l'action de l'eau sur les sulfures, on reconnaît que ces corps peuvent être partagés en trois classes : la première se compose des sulfures alcalins et alcalino-terreux, qui se dissolvent dans l'eau ; la deuxième est formée par les sulfures insolubles : les sulfures de fer, de cuivre, de plomb, etc., et la troisième comprend les sulfures décomposables par l'eau. Ces derniers résultent de l'action de la vapeur de soufre sur des corps simples, tels que le bore, le silicium, l'aluminium.

Une troisième division pourrait être établie en se fondant sur la manière dont se comportent les sulfures quand on les chauffe en présence de l'oxygène sec.

(1) *Annales Phys. et Chimie*. Série 3, t. XXXVIII.

Chauffés dans ces conditions (1), les sulfures alcalins et alcalino-terreux se transforment en sulfates.

$$K^2 S + 2 O^2 = SO^4 K^2$$

Les sulfures ordinaires de fer, de cuivre, de plomb, etc., donnent au rouge sombre un mélange de sulfate et d'oxyde.

$$2 PbS + 7O = SO^4 Pb + PbO + SO^2$$

A une température plus élevée, on n'obtient que l'oxyde et SO^2, par suite de la décomposition du sulfate d'abord formé.

$$SO^4 Pb = PbO + SO^2 + O$$

Les sulfures des métaux précieux se transforment par la chaleur, en présence de l'oxygène sec, en sulfate, puis en métal et en SO^2.

$$Ag^2 S + 4 O = SO^4 Ag^2$$
$$SO^4 Ag^2 = Ag^2 + SO^2 + O^2$$

Des trois divisions que nous venons d'exposer, quelle que soit celle que l'on considère, on voit toujours les sulfures alcalins occuper une place fixe, distincte des autres par des propriétés bien tranchées.

PROPRIÉTÉS DES SULFURES ALCALINS

La propriété la plus caractéristique des sulfures alcalins est leur solubilité dans l'eau, caractère qui les distingue, avec les sulfures alcalino-terreux, des autres sulfures métalliques, tous insolubles dans ce véhicule.

(1) *Encyclopédie chimique* de Frémy.

Les sulfures alcalins se distinguent des sulfures alcalino-terreux en ce que, traités par l'acide chlorhydrique, puis par le carbonate de soude, ils ne donnent pas de précipité, les carbonates alcalins étant solubles dans l'eau ; les carbonates alcalino-terreux, au contraire, sont insolubles dans l'eau.

Si on les considère au point de vue de leur réaction sur les sulfures métalliques, les sulfures alcalins se comportent comme de véritables sulfobases ; ils sont donc bien comparables aux oxydes ; mais cette analogie se poursuit bien plus loin que chez les autres sulfures métalliques. En effet, on connaît des monosulfures, des polysulfures et des sulfhydrates alcalins. Les monosulfures $K^2\,S$ sont les analogues des oxydes $K^2\,O$; comme ces derniers, ils constituent de véritables anhydrosulfides basiques. Les polysulfures $K^2\,S^2$, $K^2\,S^3$, etc., sont les analogues des peroxydes de la même section ; ils peuvent, dans les mêmes circonstances, donner des composés correspondants.

Exemple : $K^2\,S^2 + 2\,HCl = 2\,KCl + H^2\,S^2$

$M^2\,O^2 + 2\,HCl = 2\,MCl + H^2\,O^2$

Quant aux sulfhydrates, ils correspondent aux bases ; ils présentent, en effet, la plus grande ressemblance dans leurs réactions.

$$KSH + HCl = KCl + H^2\,S$$
$$KOH + HCl = KCl + H^2\,O$$
$$2\,KSH + CS^2 = CS^3\,K^2 + H^2S$$
$$2\,KOH + CO^2 = CO^3\,K^2 + H^2O$$

Nous avons donc à examiner les monosulfures, les polysulfures et les sulfhydrates.

Caractères distinctifs des monosulfures, des polysulfures et des sulfhydrates. — Les acides décomposent les monosulfures et les sulfhydrates avec dégagement de H^2S ; les poly-

sulfures traités dans les mêmes conditions donnent H^2S et un dépôt de soufre. Si l'on verse dans un sulfhydrate une dissolution de $PbCl^2$, on obtient un précipité noir de sulfure de plomb avec dégagement de H^2S.

$$2\ KHS + PbCl^2 = 2\ KCl + PbS + H^2S$$

Avec SO^4Fe on a $2KHS + SO^4Fe = SO^4K^2 + FeS + H^2S$.

Un monosulfure alcalin traité dans les mêmes conditions donne un précipité de sulfure, sans dégagement de H^2S.

$$K^2S + PbCl^2 = 2KCl + PbS$$

$$K^2S + SO^4Fe = SO^4K^2 + FeS$$

L'hydrate de chloral colore les monosulfures en rouge de sang et il y a dépôt de soufre ; avec les sulfhydrates on obtient un dépôt de soufre, mais il n'y a pas de coloration rouge.

Monosulfures. — Ils sont solubles dans l'eau; leur dissolution est incolore et peut donner des cristaux; leur saveur est sulfureuse et leur réaction est fortement alcaline. Ils répandent à l'air une légère odeur d'acide sulfhydrique.

Ils forment avec les sels des métaux et de quelques métalloïdes des précipités diversement colorés qui servent souvent à caractériser ces corps. Ainsi avec les sels de Pb, Cu, Fe, ils donnent des précipités noirs ; avec les sels d'antimoine, le précipité est rouge orangé ; il est couleur de chair avec les sels de manganèse et jaune avec les sels de cadmium.

Action de l'eau. — La dissolution d'un monosulfure alcalin se décompose par l'ébullition, avec dégagement de H^2S, même quand il y a un excès d'alcali.

La décomposition se passe en deux temps, comme on peut le voir par les formules suivantes :

$$Na^2S + H^2O = NaOH + NaHS$$

$$NaHS + H^2O = NaOH + H^2S$$

Action du soufre. — Le soufre, en agissant sur une solution diluée d'un monosulfure, donne lieu à la formation d'un polysulfure sans qu'il y ait production d'une quantité notable d'hyposulfite ; les choses se passent comme si le monosulfure avait subsisté malgré la dilution.

M. Berthelot explique ce fait par la considération de phénomènes thermo-chimiques. D'après cet auteur, le monosulfure (les essais ont été faits sur Na^2S), qui serait d'abord décomposé par l'eau en NaOH et NaHS :

$$Na^2S + H^2O = NaOH + NaHS$$

se reconstitue par une réaction inverse en présence du soufre, parce que la chaleur de formation de NaOH + NaHS est moindre que celle qui résulte de la reconstitution de l'eau et de la formation du polysulfure.

Action de l'air atmosphérique. — Une solution de monosulfure alcalin abandonnée à l'air ne tarde pas à se décomposer. Elle se colore en jaune par suite de la formation d'un polysulfure ; puis, la décomposition continuant, le polysulfure se transforme en hyposulfite incolore et il y a dépôt de soufre ; quelquefois, la décomposition peut aller jusqu'à la formation d'un sulfate. Les agents de cette décomposition sont : l'acide carbonique et l'oxygène de l'air.

Sous l'action de CO^2, Na^2S, par exemple, se décompose d'après l'équation :

$$CO^2 + Na^2S + H^2O = CO^3Na^2 + H^2S$$

Une partie de H^2S est brûlée au contact de l'oxygène de l'air :

$$H^2S + O = H^2O + S$$

Le soufre ainsi formé se dissout dans le monosulfure et donne un polysulfure :

$$Na^2S + S^2 = Na^2S^3$$

Une partie de Na^2S, en présence de H^2S qui se dégage, donne :

$$Na^2S + H^2S = 2NaHS$$

Enfin, le polysulfure au contact de l'oxygène dissous dans l'eau se transforme en hyposulfite :

$$Na^2S^3 + 3O = S^2O^3Na^2 + S$$

Ces réactions sont intéressantes à connaître, car elles expliquent quelquefois pourquoi les eaux sulfureuses verdissent au contact de l'air, par suite dè la formation d'un polysulfure.

Elles font comprendre aussi pourquoi, dans une analyse d'eau sulfureuse, il faut opérer sur une eau récemment puisée et faire le dosage le plus rapidement possible.

Action de la chaleur. — Les monosulfures résistent en général à l'action de la chaleur lorsqu'ils sont anhydres.

Polysulfures. — Les polysulfures sont tous colorés en jaune ; leur saveur est la même que celle des monosulfures ; leur réaction est alcaline.

Traités par les acides, ils dégagent de l'hydrogène sulfuré et laissent un dépôt de soufre. Le soufre ainsi obtenu (soufre précipité des pharmacies) se présente sous la forme de granulations amorphes de couleur jaune verdâtre.

Versés, au contraire, dans une liqueur acide, les polysulfures donnent du persulfure d'hydrogène, si la liqueur reste acide.

Les polysulfures alcalins donnent avec les solutions métalliques des précipités constitués par un mélange de sulfure et de soufre. Dans quelques cas, il se forme un polysulfure, par exemple avec les sels de plomb ; mais ce polysulfure est très instable ; il se décompose en passant du rouge au noir et donne un mélange de sulfure de plomb, PbS, et de soufre.

On emploie quelquefois les polysulfures dans l'analyse chimique pour dissoudre certains sulfures insolubles dans les monosulfures alcalins. Les sulfures d'étain, par exemple, se dissolvent dans les sulfures alcalins en donnant un sulfostannate

$$\begin{array}{r} \diagup\, S\ Az\ H^4 \\ Sn = S \\ \diagdown\, S\ Az\ H^4 \end{array}$$

correspondant aux carbonates ; mais, tandis que le sulfure stannique $Sn\ S^2$ se dissout dans $(Az\ H^4)^2S$, le sulfure stanneux a besoin, pour former un sulfostannate, d'être mis en présence du bisulfure $(Az\ H^4)^2S^2$.

$$Sn\ S + (AzH^4)^2S^2 = Sn \begin{array}{l} \diagup\, S.\ AzH^4 \\ = S \\ \diagdown\, S.\ AzH^4 \end{array}$$

$$Sn\ S^2 + (AzH^4)^2S = Sn \begin{array}{l} \diagup\, S.\ AzH^4 \\ = S \\ \diagdown\, S.\ AzH^4 \end{array}$$

Action de l'eau. — Les polysulfures sont solubles dans l'eau, et la solution est d'autant plus foncée que la sulfuration de l'alcali est plus avancée.

Si l'on fait bouillir une solution d'un polysulfure, on produit H^2S.

$$K^2S^5 + 3H^2O = S^2O^3K^2 + 3H^2S$$

Au contact de l'air la solution d'un polysulfure se décompose. Il y a formation d'hyposulfite et, en outre, dépôt de sou-

fre, si le polysulfure renferme plus de deux atomes de soufre pour deux atomes de métal alcalin.

Sulfhydrates. — Les monosulfures alcalins et alcalino-terreux sont les seuls qui puissent se combiner à l'hydrogène sulfuré pour donner des sulfhydrates. Ces composés ont la saveur, l'odeur et la réaction des monosulfures. Mêlés aux solutions alcalines, ils se changent en monosulfures.

$$KSH + KOH = K^2S + H^2O$$

CONSTITUTION DES SULFURES

Les monosulfures et les sulfhydrates alcalins peuvent être regardés comme dérivant de H^2S, dans lequel H est remplacé en totalité ou en partie par un métal monoatomique.

Exemple : $S'' \lessdot \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ $S'' \lessdot \begin{matrix} K \\ K \end{matrix}$ $S'' \lessdot \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}$

Pour les polysulfures, on peut les regarder comme dérivant de H^2S condensé, ou bien, on peut expliquer leur formule en tenant compte de la propriété qu'ont les radicaux polyatomiques, ici le soufre, de s'accumuler dans la molécule en épuisant une partie de leurs atomicités pour se souder.

La formule de K^2S^5 devient alors : K′ - S″ - S″ - S″ - S″ - S″ - K′

M. Drechsel (1) interprète la formule des polysulfures d'une manière différente ; il regarde le soufre comme hexavalent, tétravalent, bivalent, suivant qu'il fait partie du penta, du tétra, ou des sulfures inférieurs. Il compare alors les pentasulfures

(1) *Bulletin Soc. Chim.*, 1871.

aux sulfates, les tétrasulfures aux sulfites ; on peut donc écrire

$$K^2S^5 = S^{VI}S^2 < \begin{matrix} SK \\ SK \end{matrix} = \text{Penthiosulfate}$$

$$K^2S^4 = S^{IV}S < \begin{matrix} SK \\ SK \end{matrix} = \text{Tétrathiosulfite}$$

correspondant au sulfate $SO^2 < \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$

et au sulfite $SO < \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$

PRÉPARATION DES SULFURES ALCALINS

Les sulfures alcalins peuvent se préparer par voie sèche ou par voie humide.

Par la voie sèche, on peut obtenir les mono, tri, tétra, pentasulfures ; quant aux bisulfures, le bisulfure d'ammonium excepté, ils ne paraissent pas pouvoir se former dans ces circonstances.

Le trisulfure est le plus important des sulfures obtenus par voie sèche, car il se forme à toutes les températures, jusqu'au rouge blanc, lorsqu'on fond le soufre avec un excès d'alcali ou de carbonate alcalin.

Les autres polysulfures ne se forment qu'en présence d'une quantité suffisante de soufre et à une température déterminée : ainsi, le pentasulfure se forme au-dessous du rouge, le tétrasulfure K^2S^4 se forme au rouge sombre (800°) et K^2S^3 se forme au rouge cerise (900°).

Les polysulfures qui se produisent le plus facilement par voie humide sont les tétrasulfures.

Monosulfures. — Le monosulfure de potassium a été obtenu par voie sèche en décomposant SO^4K^2 par l'hydrogène

(Berzelius) ; il est rouge foncé. Obtenu en décomposant le sulfate de potasse SO^4K^2 par le charbon (Berthier), le monosulfure est transparent et de couleur rouge viande.

Berthelot (1) a préparé K^2S mêlé d'un peu de polysulfure en faisant passer un courant d'oxyde de carbone CO sur SO^4K^2 chauffé au rouge.

Le sulfure hydraté cristallisé, K^2S, $5H^2O$, a été préparé par évaporation dans le vide d'une solution de monosulfure obtenu en faisant réagir molécule à molécule KSH sur KOH ; il se présente en cristaux groupés en trémies, légèrement rosés, très déliquescents (Sabatier).

Le monosulfure Na^2S a été obtenu comme celui de potassium en réduisant le sulfate de soude par le charbon.

M. Sabatier (2) a préparé le monosulfure anhydre en chauffant Na^2S, $5H^2O$ dans un courant d'hydrogène. La déshydratation se fait au-dessus du rouge sombre ; mais le produit obtenu est plus ou moins mêlé de polysulfures, par suite de l'attaque par le sulfure des vases où se fait la réaction. Le produit ainsi obtenu par M. Sabatier est de couleur jaune clair à chaud ; il devient blanc par le refroidissement et est très hygroscopique.

Le monosulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S$ s'obtient à l'état solide et en cristaux incolores, en refroidissant à — 18° un mélange de H^2S et de AzH^3, renfermant un excès de gaz ammoniac.

Sulfhydrates — Les sulfhydrates se préparent en faisant passer dans les solutions des hydrates alcalins un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1884.
(2) *Ann. phys. et chimie*, 5e série, t. XXII.

Polysulfures. — Les polysulfures de potassium et de sodium se préparent par l'action du soufre sur le monosulfure correspondant.

Le bisulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S^2$ se prépare en faisant passer de la vapeur de soufre et de sel ammoniac à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge et en condensant les produits formés dans un récipient bien refroidi. Ce sel se présente sous la forme de cristaux jaunes.

Les tétra et pentasulfures d'ammonium se préparent en ajoutant du soufre à une solution de monosulfure et en y faisant passer alternativement un courant de gaz ammoniac et d'hydrogène sulfuré, afin de concentrer la liqueur. On obtient des cristaux prismatiques, jaunes et transparents.

On connaît aussi un heptasulfure $(AzH^4)^2S^7$; il prend naissance pendant la décomposition lente du pentasulfure au contact de l'air.

$$3\,[(AzH^4)^2S^5] = (AzH^4)^2S + 2\,[(AzH^4)^2S^7]$$

La chaleur et l'eau le décomposent aussi, ainsi que le pentasulfure, en S et en sulfures ammoniques moins sulfurés.

CHAPITRE II

PHARMACOLOGIE

Les sulfures alcalins employés en pharmacie sont les foies de soufre, sulfures de potasse ou de soude et le monosulfure de sodium. Nous ajouterons à ces trois corps le sulfure d'ammonium, bien que ce ne soit pas, à proprement parler, un médicament ; toutefois, ce corps nous semble digne d'être mentionné dans ce chapitre, en raison des services qu'il rend chaque jour dans l'analyse chimique.

Sulfure de Potasse

Le sulfure de potasse, appelé aussi trisulfure de potassium, hépar ou foie de soufre, à cause de sa couleur hépatique, est employé depuis longtemps en pharmacie. Quelque temps on a ignoré sa composition. Berthollet fit voir, le premier, que la dissolution du foie de soufre dans l'eau contient du sulfate de potasse. Il pensait que la potasse fondue et sulfurée éprouvait une décomposition de la part de l'eau, qu'une partie du soufre s'oxydait aux dépens de celle-ci et que l'autre produisait de l'hydrogène sulfuré en se combinant à l'hydrogène mis à nu.

D'après cela, une dissolution de potasse traitée par le soufre devait être un mélange de sulfate et de sulfhydrate de potasse.

Cette explication fut admise jusqu'en 1817, époque où Vauquelin émit l'hypothèse que, dans la formation du foie de soufre, le soufre réduit une partie de la potasse ou du carbonate de potasse pour former SO^4H^2 de l'acide sulfurique, tandis que le potassium se combine à l'autre partie du soufre pour former des sulfures. Cette question a été résolue depuis, en faveur de la manière de voir de Vauquelin.

Berzelius essaya de déterminer les parties constituantes du foie de soufre ; il le trouva formé d'une partie de sulfate de potasse pour trois parties de sulfure.

Fordos et Gélis entreprirent plus tard une étude sur le foie de soufre ; les résultats auxquels ils arrivèrent sont ceux que l'on admet aujourd'hui. Ces chimistes, en opérant sur une partie de soufre et trois parties de carbonate de potasse, ont démontré par une série d'expériences :

1° Que la combinaison du soufre avec l'alcali par voie sèche se fait à une température voisine de 200° ;

2° Que le produit obtenu à cette température est formé de sulfure et d'hyposulfite dans les proportions de deux parties de sulfure pour une d'hyposulfite ;

3° Que la présence de sulfates, constatée par Berzelius, devait être attribuée à la décomposition de l'hyposulfite, d'abord formé, par une température supérieure à 275°.

Le foie de soufre se prépare par voie sèche ou par voie humide.

PRÉPARATION DU SULFURE DE POTASSE PAR VOIE SÈCHE

Soufre sublimé	1 partie
Carbonate de potasse sec . .	3 parties

On mélange exactement les deux matières ; on les introduit dans un matras à fond plat, que l'on chauffe graduellement au

bain de sable, jusqu'à ce que la masse atteigne la fusion tranquille. On laisse refroidir, on casse le matras et on divise le produit en fragments grossiers que l'on enferme dans des vases de grès soigneusement bouchés.

Dans l'industrie, on se sert du carbonate de potasse brut, que l'on chauffe avec du soufre dans des vases en fonte. Le produit liquide est coulé sur des tables préalablement huilées, où il se prend en masse, puis on le coupe en morceaux grossiers.

Voici comment on peut expliquer la réaction. Dans le premier temps de l'opération, le soufre réagit sur le carbonate de potasse, d'après l'équation :

$$(1)\quad CO^3K^2 + S = K^2S + CO^2 + O$$

puis, K^2S se combine au soufre pour former un bisulfure, un trisulfure et une partie de ce bisulfure K^2S^2 se transforme en hyposulfite en se combinant à l'oxygène mis en liberté d'après l'équation (1) :

$$K^2S + S = K^2S^2$$
$$K^2S^2 + S = K^2S^3$$
$$K^2S^2 + 3O = S^2O^3K^2$$

Enfin, si on élève trop la température, l'hyposulfite se transforme en sulfate.

$$4S^2O^3K^2 = 3SO^4K^2 + K^2S^5$$

Le foie de soufre ainsi préparé se présente sous la forme d'une substance solide, homogène, compacte, non cristalline, colorée en rouge-brun hépatique. Sous l'influence de l'air humide, il se transforme en un mélange de carbonate et d'hyposulfite de potasse. Il est soluble dans l'eau à la température ordinaire. La solution présente une couleur orangé brun très intense ; elle est la base des bains sulfureux artificiels.

Foie de soufre par voie humide

Fleurs de soufre	1
Solution de potasse marquant 35° B. .	3

On fait réagir dans une capsule de porcelaine la fleur de soufre sur la solution bouillante de potasse. Le soufre se dissout dans l'alcali en donnant de l'hyposulfite et du sulfhydrate de potasse, qui se transforme en polysulfure et hydrogène sulfuré, comme le montrent les équations suivantes :

$$4KOH + 4S = 2KHS + S^2O^3K^2 + H^2O$$
$$2KHS + 4S = K^2S^5 + H^2S$$

Foie de soufre sodique

Carbonate de soude. . . .	14 grammes
Fleur de soufre.	10 —

On opère comme pour le sulfure de potasse ; toutefois il faut chauffer davantage pour liquéfier la masse. La température que l'on atteint ainsi étant supérieure à 275°, une grande partie de l'hyposulfite $S^2O^3Na^2$ est transformée en sulfate.

M. Adrian a trouvé plus de 60 p. 100 de sulfate dans un foie de soufre sodique.

Monosulfure de sodium

$Na^2S, 9H^2O$

Le monosulfure de sodium a été découvert par Anglada dans les eaux des Pyrénées.

Le premier mode de préparation du monosulfure de sodium

consistait à faire passer un excès d'acide sulfhydrique dans une solution de soude caustique marquant 40° B., jusqu'à ce qu'elle cessât d'absorber ce gaz.

Quelques chimistes éminents ont critiqué ce procédé, prétendant qu'il devait conduire à la formation d'un sulfhydrate et non à celle d'un monosulfure.

M. E. Baudrimont (1) a réfuté expérimentalement les assertions de ces chimistes.

Se plaçant dans les conditions indiquées par le *Codex*, M. Baudrimont a vu, dans le premier temps du passage de l'hydrogène sulfuré, se déposer des cristaux de monosulfure correspondant à Na^2S, $6H^2O$ (sel découvert par Finger) ; mais bientôt ces aiguilles cristallines firent place à un magma de cristaux plus ou moins volumineux, ayant la forme d'octaèdres à base carrée, représentant Na^2S, $9H^2O$. Il arriva un moment où ces cristaux furent en telle abondance qu'ils envahirent la presque totalité de la liqueur.

Le courant d'hydrogène sulfuré fut alors suspendu.

Analysant le produit ainsi obtenu, après lavage et essorage, M. Baudrimont reconnut que les cristaux formés dans la liqueur ne renfermaient pas de sulfhydrate. Si, au contraire, on dissolvait les cristaux dans leur eau mère, à l'aide d'une légère élévation de température et si on prolongeait le courant d'hydrogène sulfuré, on obtenait alors du sulfhydrate de sodium.

De ses expériences M. Baudrimont a tiré les conclusions suivantes :

1° Le procédé du *Codex* de 1866 fournit Na^2S, $9H^2O$ en beaux cristaux ;

2° La facile cristallisation du monosulfure est due à son peu de solubilité dans la soude, laquelle est en excès au début de l'opération.

(1) *Journal de Ph. et Chimie*, 4e série, t. XXII.

Malgré ces expériences on a abandonné ce procédé pour le suivant, qui conduit à de meilleurs résultats :

On prend 10 volumes de lessive de soude caustique marquant 45° B^6, on les étend de 20 volumes d'eau et on introduit le tout dans un flacon. Au moyen d'un tube plongeant jusqu'au fond de ce dernier, on dirige ensuite dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, aussi longtemps que ce gaz se trouve absorbé. Il se forme ainsi du sulfhydrate et de l'eau :

$$NaOH + H^2S = NaHS + H^2O$$

La liqueur retient en outre, en dissolution, un excès notable d'hydrogène sulfuré. On mélange à cette liqueur 11 volumes de lessive de soude de même densité. Le sulfhydrate réagit sur la soude en donnant du monosulfure.

$$NaHS + NaOH = Na^2S + H^2O$$

D'après la formule précédente, les quantités de soude qui réagissent ainsi, l'une à l'état de liberté, l'autre après avoir été transformée en sulfhydrate, devraient être égales. En pratique il vaut mieux faire intervenir la soude libre en quantité un peu supérieure, afin d'absorber l'hydrogène sulfuré, dont un excès notable se trouve retenu par la dissolution. Sans cette précaution une partie de la soude se combine à l'hydrogène sulfuré et donne du sulfhydrate qui s'oppose à la cristallisation du monosulfure (M. Damoiseau).

Le monosulfure ainsi obtenu renferme un peu de soude.

Quel que soit le procédé employé, le monosulfure du commerce renferme toujours un peu d'hyposulfite et de carbonate de soude.

La présence de ces corps s'explique par ce fait que, exposé à l'air, le monosulfure absorbe l'oxygène et l'acide carbonique et se transforme en un mélange de carbonate et de polysulfure, et enfin d'hyposulfite de soude.

On peut se débarrasser de ces sels en traitant le mélange par l'alcool, qui ne dissout que le monosulfure de sodium.

Solution de quintisulfure de sodium

Monosulfure de sodium cristallisé. .	24
Fleur de soufre.	12
Eau distillée	20

Préparation. — On introduit ces substances dans un matras de verre, et on porte le mélange à une température voisine de l'ébullition, en chauffant le vase au bain de sable.

Dès que le soufre combiné au sulfure est dissous, on filtre le liquide sur un papier blanc et on reçoit dans un flacon.

Solution de sulfure d'ammonium ou sulfhydrate d'ammoniaque

$$(AzH^4)^2S$$

On sursature par l'hydrogène sulfuré un volume connu de solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque placée dans un flacon de Woulf. Il se forme ainsi du sulfhydrate d'ammonium AzH^4HS. On ajoute à ce composé un volume de solution d'ammoniaque concentrée égal à celui primitivement employé ; la liqueur tient alors en dissolution du monosulfure d'ammonium.

$$AzH^4HS + AzH^3 = (AzH^4)^2S$$

Il faut éviter d'ajouter un excès d'ammoniaque, parce que cette dernière intervient pour modifier les réactions que doit donner le sulfhydrate d'ammoniaque dans l'analyse chimique.

Propriétés. — La solution de sulfure d'ammonium est incolore ; exposée au contact de l'air elle se décompose et tend à se charger de polysulfure et de soufre. La liqueur ainsi altérée possède une teinte jaune caractéristique.

La solution altérée présente, comme nous l'avons dit dans le premier chapitre, des propriétés dissolvantes qui la font rechercher dans certains cas, par exemple lorsqu'il s'agit de dissoudre le sulfure stanneux, lequel est soluble seulement dans un polysulfure alcalin.

Essai. — Pour être propre aux opérations analytiques, la solution de sulfhydrate d'ammoniaque doit présenter les caractères suivants :

Traitée par HCl, elle dégage abondamment de H^2S, mais ne produit aucun précipité (métaux), ou tout au moins ne fournit qu'un dépôt laiteux et peu abondant de soufre. Évaporée à sec, elle ne laisse aucun résidu (matières fixes). Elle ne précipite pas le sulfate de magnésie, non plus que le chlorure de calcium (ammoniaque libre, carbonates alcalins).

USAGES THÉRAPEUTIQUES DES SULFURES ALCALINS

Par quelque voie qu'ils pénètrent dans l'organisme, sous quelque forme qu'ils soient administrés, les sulfures alcalins n'agissent guère que par l'hydrogène sulfuré qu'ils mettent en liberté.

A l'extérieur, sous la forme de bains, ils excitent la peau et produisent la plupart des effets généraux résultant de leur administration interne. On les prescrit dans le traitement des maladies de la peau, des rhumatismes. Pris à l'intérieur, c'est surtout à l'état d'eaux minérales ou de sirops qu'ils sont ingé-

rés ; ils subissent l'action décomposante des acides de l'estomac et donnent lieu à un dégagement d'hydrogène sulfuré. Ce gaz se diffuse à travers les parois de l'estomac et passe dans le sang, d'où il est éliminé en grande partie par les voies respiratoires, par la peau et par les reins. De là des actions très diverses.

L'élimination par les reins détermine une légère excitation de la sécrétion urinaire ; c'est pour cela que certaines eaux sulfureuses, comme la Preste, dans les Pyrénées-Orientales, possèdent une grande efficacité dans les catarrhes des voies urinaires.

L'élimination de l'hydrogène sulfuré par la muqueuse respiratoire produit deux effets bien distincts : le premier, c'est l'excitation des fonctions respiratoires avec une irritation du poumon ; le second est représenté par les vertus antiseptiques et parasiticides reconnues aux agents sulfureux.

De là découlent des considérations pratiques au point de vue de l'emploi des sulfures alcalins. Ils seront indiqués dans les maladies du poumon caractérisées par l'atonie des fonctions de cet organe ; ils pourront être utiles dans la tuberculose pulmonaire. Mais il faudra se garder de les appliquer indistinctement aux malades ; car, s'ils donnent de bons résultats chez les phtisiques débilités, par exemple, ils peuvent occasionner des dangers chez les tuberculeux qui présentent de la fièvre, des hémoptysies.

Enfin, l'élimination de l'hydrogène sulfuré par la peau explique l'efficacité des sulfures alcalins dans les maladies cutanées. En s'éliminant par les glandes de la peau, l'hydrogène sulfuré produit une légère irritation, l'augmentation des sécrétions, l'élimination par cette voie des principes morbides et surtout la destruction des germes infectieux auxquels on doit rapporter la plupart des maladies cutanées. Ainsi se justifie l'usage des sulfures alcalins et surtout des eaux minérales con-

tre les manifestations externes de la syphilis, de l'herpès, de la scrofule, contre la gale, dont le gaz sulfhydrique tue les acarus au fond de leurs sillons.

Les préparations magistrales ayant pour base les sulfures alcalins sont les suivantes :

Sirop de monosulfure de sodium

Monosulfure de sodium cristallisé.	0 gram. 10
Eau distillée.	1 —
Sirop de sucre	99 —

F. S. A

Ce sirop doit être préparé peu de temps avant son administration.

Une cuillerée à bouche de ce sirop contient 2 centigrammes de monosulfure ; on en donne deux ou trois cuillerées par jour.

Pour masquer l'odeur sulfurée de ce sirop, Soubeiran a conseillé de remplacer le sirop simple par du sirop de goudron préparé avec de l'eau de goudron préalablement neutralisée par du carbonate de soude.

Poudre épilatoire

Monosulfure de sodium.	3 gram.
Chaux vive.	10 —
Amidon	10 —

Mêlez.

On délaye cette poudre dans une quantité d'eau suffisante pour en faire une pâte que l'on applique sur la peau ; au bout d'une à deux minutes, on lave avec de l'eau tiède : l'effet est produit.

Liniment hydrosulfuré de Jadelot

Huile d'œillette.	10 gram.
Savon blanc.	5 —
Foie de soufre pulvérisé.	1 —

On liquéfie le savon au bain-marie dans une quantité d'eau aussi petite que possible ; on ajoute l'huile par fractions, et enfin le sulfure.

Ce liniment a été longtemps usité dans le traitement de la gale.

Bain de Barèges artificiel

Monosulfure de sodium cristallisé. . . .	60 grammes
Chlorure de sodium sec	60 —
Carbonate de soude sec	30 —

Mêlez et conservez dans un flacon bien bouché.

Cette formule, inscrite au *Codex*, a été donnée par Anglada.

Bain sulfureux

Polysulfure de potassium solide.	100 grammes

Concassez grossièrement le polysulfure et renfermez-le dans un flacon bien bouché. Dissolvez dans l'eau du bain.

Certains auteurs ont proposé l'addition d'acide chlorhydrique au bain sulfureux. Soubeiran, après une étude approfondie sur les modifications que subit le bain sulfureux lorsqu'on l'acidifie, a reconnu qu'il y a un certain avantage, au point de vue thérapeutique, à verser le foie de soufre dans l'eau préalablement acidulée par l'acide chlorhydrique.

Cette manière d'opérer donne un bain chargé de bisulfure d'hydrogène H^2S^2 et permet, par suite de la décomposition lente de H^2S^2, un dépôt de soufre qui s'attache plus fixément à la peau et un dégagement de gaz sulfhydrique qui pourrait avoir quelque avantage lorsqu'il faudrait tenir les malades et les vêtements sous l'influence des émanations sulfureuses. Soubeiran a recommandé aussi l'emploi de l'acide tartrique, à la dose de 30 grammes pour 100 grammes de monosulfure de sodium dans le bain de sulfhydrate de sodium.

Bain sulfuré gélatineux

Polysulfure de potassium solide	100 grammes
Gélatine concassée	250 —

Faites dissoudre la gélatine dans un litre d'eau et versez la liqueur dans l'eau du bain, à laquelle vous aurez préalablement ajouté le polysulfure.

L'addition de gélatine a pour but de rechercher les effets des bains naturels en remplaçant la matière glaireuse qui se trouve dans les eaux sulfureuses.

CHAPITRE III

HYDROLOGIE

De tous les sulfures alcalins, le seul important, au point de vue hydrologique, est le monosulfure de sodium. Ce sel constitue le principe minéralisateur essentiel des eaux sulfurées sodiques. Il existe toujours en très petite quantité dans les eaux, et il est le plus souvent accompagné d'autres sels, carbonates et sulfates alcalins ou alcalino-terreux, de silice, dont la proportion l'emporte sur le principe minéralisateur.

Quelquefois, une eau sulfurée sodique renferme, en même temps que le sulfure alcalin, du sulfure de calcium, par exemple les Eaux-Bonnes, les Eaux-Chaudes dans les Basses-Pyrénées. Pour cette raison, quelques auteurs ont proposé de les classer dans les eaux sulfurées calciques.

D'autres fois, non loin d'une eau sulfurée sodique, on trouve une eau minéralisée principalement par le sulfure de calcium ; c'est ainsi que dans une même région on trouve à côté les unes des autres des sources sulfureuses renfermant des principes différents.

Mais, sans recourir à l'analyse chimique, on peut dire, à priori, quelle est la constitution de l'eau, connaissant la nature du terrain d'où elle sort. Il existe, en effet, un rapport constant entre l'hydrologie et la géologie, pour ce qui concerne les eaux sulfureuses.

Disons, d'abord, que la classe des eaux sulfureuses comprenant les eaux sulfurées sodiques et les eaux sulfurées calciques, est très bien localisée en France. Ces eaux se rencontrent surtout dans la deuxième région, la région des Pyrénées ; on les trouve aussi dans les autres régions, mais en petit nombre. La région du Plateau-Central, par exemple, nous offre quelques sources sulfureuses sur ses confins : Saint-Honoré dans la Nièvre, Bagnols dans la Lozère. La troisième région, ou région des Alpes, est plus riche que la précédente en eaux sulfureuses. Ces eaux se rapprochent beaucoup plus des eaux sulfurées calciques que des eaux sulfurées sodiques. Elles renferment de l'hydrogène sulfuré en dissolution et, pour cette raison, Pétrequin et Socquet les ont rangées dans le groupe des eaux hydrosulfurées.

La quatrième région, la région des Vosges, ne renferme pas d'eaux sulfureuses ; on pourrait citer cependant les eaux d'Aix-la-Chapelle, qui renferment un peu d'acide sulfhydrique, mais surtout du chlorure de sodium. Enfin, dans la région des plaines, on trouve quelques eaux sulfureuses, dans la Vienne, dans la Seine-et-Oise (Enghien).

Les eaux sulfurées sodiques sont beaucoup plus nombreuses que les eaux sulfurées calciques ; elles se distinguent de ces dernières, non seulement par les éléments minéralisateurs, mais encore par la nature du terrain d'où elles émergent et par leur thermalité. Les premières, à l'exception des eaux de Labassère, sont chaudes ; les eaux sulfurées calciques, au contraire, sont toujours froides. Les premières jaillissent des terrains primitifs, ou au point de jonction des terrains primitifs, et des terrains de transition ; les secondes jaillissent des terrains de sédiment ou modernes.

C'est surtout dans les Pyrénées qu'on peut constater les rapports géologiques des eaux avec les terrains d'où elles émergent. Quand on suit la ligne plus ou moins sinueuse des

Pyrénées, à peu de distance de la crête, c'est-à-dire quand on ne s'éloigne pas des terrains primitifs et de transition, on rencontre surtout des eaux sulfurées sodiques. Mais, si on descend, au contraire, vers les régions basses de la chaîne, on trouve des terrains sédimentaires qui viennent s'appliquer sur la base du soulèvement et qui ont été plus ou moins profondément bouleversés et modifiés par des éruptions volcaniques d'ophite. Dans ces terrains, on trouve aussi des eaux sulfureuses ; mais ces eaux présentent des modifications profondes dans leur constitution : leur élément minéralisateur est le monosulfure de calcium (1).

Les eaux sulfurées sodiques sortent toujours au contact ou au voisinage de massifs granitiques. Les eaux de Cauterets, Carcanières et Moligt se rencontrent sur des lignes de fracture au milieu des granits anciens. Luchon, Ax, sont au voisinage des granits récents, des pegmatites, du granit à mica palmé ou des gneiss. A la limite des granits et gneiss primitifs ou des terrains de transition métamorphiques on trouve les eaux alcalines du Canigou, tandis que les eaux de Bonnes, Labassère, qui sont riches en chlorures et iodures, prennent naissance au voisinage d'ophites plus récentes (L. Soubeiran).

L'influence des terrains sédimentaires est manifeste sur les eaux de Bonnes et des Eaux-Chaudes d'une part, et sur celles des Escaldas, de Quez de l'autre ; les unes et les autres contiennent en même temps du sulfure de calcium et du sulfure de sodium. Mais on ne saurait trouver de meilleure preuve de l'influence des terrains sur les eaux qu'en examinant certaines eaux sulfureuses des Pyrénées-Orientales. Considérons la vallée de la Têt, la région des Pyrénées-Orientales la plus riche en eaux sulfureuses. En remontant la vallée, nous trouvons les

(1) L. Soubeiran, *les Pyrénées-Orientales et leur hydrologie.*

caux de Vinça, qui sont sulfurées sodiques et sortent du terrain primitif. Nous trouvons ensuite Prades et au nord-ouest de Prades les eaux de Moligt, sulfurées sodiques, sortant du terrain granitique ancien ; au sud de Prades, à la hauteur de Villefranche, les eaux de Vernet-les-Bains, sur des lignes de fracture du massif du Canigou ; ces eaux sont sulfurées sodiques. Puis, on trouve le groupe remarquable des eaux d'Olette, qui comprend les eaux de Thuez, dont la température atteint jusqu'à 78° ; ces eaux sont encore alcalines. Mais, si nous remontons toujours la vallée, nous arrivons à Mont-Louis, et nous trouvons dans la vallée de la Haute-Sègre les eaux sulfurées des Escaldas et de Quez. Ces eaux émergent des terrains granitiques ; mais elles subissent l'influence des terrains secondaires voisins et très développés qui renferment du calcaire ; aussi, dans les eaux des Escaldas et de Quez, le sulfure de calcium vient-il, concurremment avec le sulfure de sodium, contribuer à la minéralisation des eaux.

Si nous passons maintenant de l'autre côté des Pyrénées, sur le versant espagnol, nous pouvons constater la prédominance des terrains sédimentaires et, au contact de ces terrains, des sources sulfurées calciques. La même observation pourra être faite à l'extrémité occidentale de la chaîne des Pyrénées, dans les Basses-Pyrénées; nous trouverons ici les eaux de Dax, les Eaux-Bonnes, qui sont sulfurées calciques... Quelques eaux sulfurées sodiques sont très chlorurées (Eaux-Bonnes, Labassère, Gazos), tandis que celles de Barèges, Cauterets, Luchon et des Pyrénées-Orientales sont très-peu chlorurées.

Les eaux sulfurées sodiques, examinées au griffon, ne répandent aucune odeur caractéristique. Mais, dès qu'elles ont absorbé l'oxygène de l'air, elles dégagent une odeur plus ou moins marquée d'hydrogène sulfuré, que l'on a comparé vulgairement à celle des œufs couvés.

Les eaux sulfurées calciques répandent toujours une odeur très-prononcée d'acide sulfhydrique, par suite de leur facile altérabilité.

Presque toutes les eaux sulfurées sont claires à la source; mais beaucoup d'entre elles se troublent peu de temps après avoir reçu le contact de l'air. Leur principe sulfureux se modifie plus ou moins profondément, et il en résulte le plus souvent un dépôt de soufre, rarement la formation d'un polysulfure. Dans le premier cas, l'eau minérale devient blanchâtre, et dans le deuxième cas elle devient jaune verdâtre.

Bayen a essayé d'expliquer cette décomposition des eaux par la formation d'un nouveau sel et la présence d'une matière terreuse en suspension.

C'est Filhol qui, le premier, a trouvé la véritable cause de la décomposition de l'eau. « Les eaux fortement chargées de silice, dit-il, et pauvres en sulfure de sodium blanchissent parce que le soufre résultant de la décomposition du sulfure par la silice ne trouve pas assez de sulfure pour entrer en combinaison et former un polysulfure, d'où suspension du soufre dans l'eau. »

La silice détruit le monosulfure et forme un silicate avec dégagement de H^2S :

$$Si\begin{matrix}\diagup OH \\ — O \\ \diagdown OH\end{matrix} + Na^2S = Si\begin{matrix}\diagup ONa \\ — O \\ \diagdown ONa\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} S$$

En même temps, l'acide carbonique de l'air ambiant produit du carbonate de soude et de l'hydrogène sulfuré, en réagissant sur le monosulfure non attaqué par la silice. Mais l'hydrogène sulfuré qui tend à se dégager, une fois arrivé au

contact de l'air, est détruit en partie par l'oxygène et il y a dépôt de soufre.

$$H^2S + O = H^2O + S$$

Le soufre ainsi produit se dépose au sein de l'eau avec celui dû à la décomposition du sulfure par les matières organiques, parce qu'il ne trouve pas assez de sulfure pour former un polysulfure : il en est ainsi pour les eaux d'Ax et de Luchon.

Les eaux de Barèges, au contraire, deviennent jaune-verdâtre, parce que le soufre y est produit en petite quantité, par suite de la pauvreté des eaux en silice, et que ce soufre se trouve en présence d'assez de sulfure de sodium pour former un polysulfure.

Les eaux sulfurées calciques blanchissent toutes au contact de l'air ; mais, en raison de la petite quantité de silice qu'elles renferment, on ne peut leur appliquer la théorie de Filhol ; on doit donc admettre que l'hydrogène sulfuré produit par l'acide carbonique de l'air est brûlé partiellement par l'oxygène ambiant et donne un excès de soufre qui se dépose au sein de l'eau.

Les eaux à base de sulfure de sodium sont souvent riches en chlorure de sodium, tandis que les eaux sulfurées calciques sont chargées en sulfate de chaux.

Les eaux à base de sulfure de sodium dégagent à leur griffon de l'azote à peu près pur ; les eaux à base de sulfure de calcium, au contraire, entraînent de l'azote mêlé d'acide carbonique.

Au contact des réactifs, les eaux sulfurées agissent d'une manière différente.

Les eaux sulfurées sodiques sont alcalines au papier de tournesol.

Les eaux sulfurées calciques sont acides.

L'oxalate de baryum, l'acide oxalique, précipitent les eaux sulfurées calciques et sont sans action appréciable sur les eaux sulfurées sodiques.

Les eaux à base de sulfure de sodium, si distinctes par tant de caractères des eaux sulfurées calciques, présentent cependant un caractère commun avec ces dernières : c'est la présence constante, dans chacune de ces eaux, d'une matière gluante qu'on désigne souvent sous les noms de Barégine, de Glairine, de Sulfuraire.

Bordeu (1), en 1746, est un des premiers qui aient observé la matière organique des sources sulfureuses ; il se contenta de l'indiquer. En 1766, Bayen la regarda comme un mélange de soufre et de terre. C'est Vauquelin qui, le premier, reconnut la nature véritablement organique des glaires des sources d'Ussat et d'Ax ; il les regarda comme une matière semblable à de l'albumine. Mais il faut arriver à Longchamps pour trouver une étude vraiment approfondie de la matière glaireuse des sources sulfurées ; il lui donna le nom de Barégine. Après Longchamps, Anglada donna à la Barégine le nom de Glairine.

Enfin, en 1838, Fontan reconnut la nature complexe de la glairine ; il y distingua une matière organique, Pyrénéine, et une matière confervoïde exclusivement propre aux eaux sulfureuses et qu'il nomma Sulfuraire, en raison de son habitat.

La Glairine ou Pyrénéine de Fontan se rencontre dans presque toutes les eaux sulfureuses, et rien que dans les eaux sulfureuses, mais pas dans toutes, ainsi que l'a fait remarquer M. Filhol. Elle existe en petite quantité dans les eaux très chaudes ; cependant, il n'en est pas toujours ainsi ; car, dans les eaux d'Olette, dont la température atteint jusqu'à 78°, il y a des proportions notables de cette matière (L. Soubeiran).

(1) L. Soubeiran, *Essai sur la matière organique des eaux sulfureuses.*

La glairine a généralement l'aspect d'une gelée animale, plus ou moins transparente, presque incolore ou colorée de diverses façons par des matières étrangères. Au moment où on la retire des eaux sulfureuses, elle est inodore ou exhale à peine une légère odeur ; mais, abandonnée à elle-même, elle ne tarde pas exhaler une odeur fétide, analogue à celle des matières fécales en putréfaction. Examinée au microscope, elle laisse voir, le plus souvent, des filaments très ténus, de longueur variable, disposés en forme de houppes, d'épis, de crinières ; ce sont ces filaments qui constituent la sulfuraire de Fontan.

Depuis Fontan, la matière glaireuse des eaux sulfurées a été l'objet de remarquables travaux de la part de MM. Turpin, Léon Soubeiran, Planchud et Olivier ; aujourd'hui, l'on est fixé sur la nature de cette matière complexe. D'après les travaux parus jusqu'à ce jour, la glairine, ou matière organique, serait fournie par les détritus d'une foule d'animaux et de végétaux appartenant aux familles des Monadaires, Helminthes, Crustacés, Algues et Conferves, vivant en nombre infini au sein des eaux, à des températures variables, pouvant atteindre 75 et 78°, comme par exemple le Cypris Fusca, crustacé découvert dans les eaux d'Olette par M. L. Soubeiran.

Quant à la sulfuraire, elle se forme à une température dépassant rarement 50°, et ses filaments naissent toujours autour d'un noyau de matière gélatineuse. Elle serait composée d'une réunion d'algues parmi lesquelles domineraient les genres Beggiatoa, Ulothrix, Oscillaria et Leptothrix (Olivier). (1)

Indépendamment de la glairine ou barégine proprement dite, les eaux thermo-sulfureuses contiennent encore une matière organique azotée (sulfurose de Lambron ou sulfurhydrine de Cazin), qui se trouve à l'état de dissolution ; sa présence a été

(1) Comptes rendus Académie des sciences, 1886.

constatée par l'analyse chimique. Cette matière, en dissolution tant que la température de l'eau est supérieure à 70 degrés, se dépose en passant successivement à l'état de glairine et de sulfuraire, à mesure que le refroidissement amène l'eau au-dessous de ce terme,

La présence de la matière organique en dissolution, et surtout la présence de granulations de soufre dans la sulfuraire, ont fait émettre de nombreuses hypothèses sur l'origine des eaux sulfureuses. Les uns ont attribué la production du monosulfure à la réduction des sulfates en dissolution dans l'eau par la sulfuraire.

Cette théorie a reçu un coup mortel dans les expériences de M. Planchud. Ce savant a prouvé que la réduction des sulfates par la sulfuraire est une conséquence du développement vital de l'algue : empêchez ce développement par une température voisine de 60°, et vous arrêtez par cela même la décomposition des sulfates. Or, sachant que la sulfuraire ne peut vivre à une température voisine de 60°, il est impossible d'admettre sa présence dans la profondeur des sources, à des températures certainement supérieures à 100°. Pour les autres, la réduction des sulfates serait due à l'action de matières organiques existant dans le sein de la terre. Cette hypothèse n'est pas admissible sans aller contre les principes de la géologie, pour les eaux sulfurées sodiques du moins, puisque ces eaux émergent d'un terrain caractérisé précisément en géologie par l'absence de matières organiques.

Anglada, tout en reconnaissant l'absence de matières organiques dans les terrains primitifs, admet comme agent réducteur des sulfates la matière pseudo-organique, qui se trouve en dissolution dans l'eau, cette matière étant, d'après l'auteur, le résultat de décompositions chimiques se passant au sein de la terre entre des agents déterminés.

Une autre théorie a été émise sur l'origine des eaux sulfu-

reuses. Dans cette théorie, la matière organique n'intervient pas comme agent réducteur ; mais on attribue la formation du sulfure à des réactions chimiques s'effectuant au sein de la terre à des températures et à des pressions très-élevées.

Dans son travail sur la production des sulfures décomposables par l'eau, Frémy dit (1) : Dans son contact avec l'eau, le sulfure de silicium donne deux phénomènes intéressant à un haut degré la géologie : l'un est la production d'eau siliceuse qui peut servir à expliquer certaines incrustations de silice et la présence de ce corps dans les eaux minérales ; l'autre est la formation d'une eau sulfureuse qui présente une grande analogie avec les sources naturelles. Or, cette formation des sulfures peut se comprendre si l'on admet l'influence, à certaines profondeurs, des agents de sulfuration tels que les sulfures de fer, d'arsenic, d'antimoine, qui agiraient comme le sulfure de carbone, en changeant la silice, l'alumine, en sulfures décomposables par l'eau, à la faveur d'une pression et d'une température que nous ne pouvons réaliser dans nos laboratoires.

Enfin, dans un article paru dans la *Revue scientifique* en 1884, M. Gautier explique l'origine des eaux sulfureuses par des réactions se passant au sein de la terre, dans les parties voisines du noyau central. Pour M. Gautier, l'origine de l'alcali combiné à l'hydrogène sulfuré pourrait être attribuée au chlorure de sodium.

En effet, la potasse forme la majeure partie des silicates alcalins granitiques des régions d'où viennent les eaux sulfurées sodiques. D'autre part, les eaux sulfureuses chaudes se trouvent non loin des extrémités des chaînes granitiques aboutissant à la mer, et le chlorure de sodium fait toujours partie de ces eaux. Dès lors, le sel marin serait-il la matière première d'où provient l'alcali des eaux sulfureuses ? L'eau des océans pénètrerait-elle

(1) *Annales de physique et de chimie,* 3e série, t. XXXVIII

dans la région du feu central par les failles qui parcourent le fond des mers pour en être expulsée par les griffons des eaux minérales chaudes ? Arrivé au contact des parties liquides du noyau central, le chlorure de sodium réagirait sur les silicates avec formation de silicate de soude et de chlorures de fer et de magnésium. Ces chlorures seraient décomposés ultérieurement par la vapeur d'eau; il y aurait formation d'acide chlorhydrique, et cet acide, pénétrant jusqu'aux sulfures de fer fondus du noyau central, donnerait de l'acide sulfhydrique qui, réagissant sur la soude, produirait du sulfure de sodium. Telle est l'explication donnée par M. Gautier sur l'origine des eaux sulfureuses.

Comme on le voit, on n'a émis que des hypothèses sur l'origine des eaux sulfureuses ; on ne connaît pas exactement la cause de leur formation.

Les eaux sulfurées sodiques se rencontrent principalement dans la région des Pyrénées.

En allant de l'Ouest à l'Est, on trouve successivement, le long de la chaîne des Pyrénées, les sources suivantes :

BASSES-PYRÉNÉES

Eaux chaudes, dans la vallée d'Ossau, sur la rive droite du Gave, à 8 kilomètres des Eaux-Bonnes, dont les eaux sont sulfurées calciques.

Température moyenne, 35°.

Sulfuration, de 0,0063 à 0,0086.

HAUTES-PYRÉNÉES

Barèges. — Barèges est situé dans une gorge sauvage des Pyrénées, à une altitude de 1270 mètres, sur la rive gauche d'un torrent (le Bastan), à peu de distance de Cauterets. La

réputation de Barèges date du voyage qu'y fit M^me^ de Maintenon avec le duc du Maine, en 1675 ; il y a trois piscines (la piscine militaire, la civile et la piscine des pauvres).

Température, de 31° à 45°.

Sulfuration, 0,0330.

Ces eaux conviennent aux tempéraments lymphatiques et scrofuleux. Elles ont une spécialité d'action contre les vieilles blessures, les ulcères.

Cauterets. — Cauterets est situé dans la vallée du Lavedant. La saison des eaux s'étend du mois de juin au mois d'octobre.

On compte douze sources, dont la plus renommée est la Raillère.

Température, de 39° à 59°.

Sulfuration, de 0,015 à 0,038.

Ces eaux sont riches en silice et en glairine ; elles s'altèrent rapidement.

Saint-Sauveur. — Saint-Sauveur est situé dans la vallée de Luz (altitude 770 ^m^), à 4 kilomètres de Barèges. On y arrive par une route hardiment taillée dans le roc.

Température, 34°5.

Sulfuration, 0,0229.

Labassère. — Labassère est situé dans la vallée de Trébons, à 8 kilomètres de Bagnères-de-Bigorre. L'eau de cette source est froide (13°), d'une couleur hépatique ; elle est peu altérable, ce qui la rend précieuse pour l'exportation.

Sulfuration, 0,04.

HAUTE-GARONNE

Bagnères-de-Luchon. — La ville de Luchon est située dans une belle vallée des Pyrénées, à 8 kilomètres de la frontière

espagnole. On y compte trente sources, dont les eaux sont très altérables et prennent une teinte lactescente à l'air.

Température, de 34° à 68°.

Sulfuration, de 0,005 à 0,072.

ARIÈGE

Ax. — Ax est à 12 kilomètres de Tarascon et d'Ussat. On y compte plus de 40 sources alimentant trois établissements.

Température, de 42 à 73°.

Sulfuration, de 0,019 à 0,028.

Ces eaux laissent déposer du soufre.

PYRÉNÉES-ORIENTALES

Vinça. — Cette station possède deux sources, dont la principale marque 23°.

Molitg. — Dans la vallée de la Têt (12 kilomètres de Prades et 28 kilomètres de Perpignan), on compte neuf sources.

Température, de 35 à 37°.

Sulfuration, de 0,013 à 0,019.

Ces eaux sont tempérantes; on les emploie dans les maladies des voies urinaires.

Le Vernet. — Le Vernet est situé au pied du Mont-Canigou, à 8 kilomètres de Prades.

Il existe au Vernet trois établissements de bains.

Température de 8° (source de la Comtesse) à 58°.

Sulfuration, de 0,010 à 0,026.

Les eaux du Vernet sont préconisées contre les dartres, la gale, les paralysies ; on les emploie beaucoup en inhalations dans les maladies de l'appareil respiratoire.

Olette. — Les eaux d'Olette sont connues sous le nom de sources de Thuez ; elles sont sur les bords de la Têt, entre Prades et Mont-Louis.

On y compte 28 sources sulfureuses, produisant une véritable rivière d'eau minérale.

Température, de 42° à 78° (source de la Cascade).

Sulfuration, 0,028.

Escaldas. — A 4 kilomètres de Puycerda. On y trouve trois sources.

Température, de 35 à 42°.

Sulfuration de 0,015 à 0,018.

Amélie-les-Bains. — Amélie se trouve sur la rive droite du Tech, à 3 kilomètres d'Arles. On compte 14 sources. La plus abondante, la source du Grand-Escaldadou, alimente l'hôpital militaire.

Température, de 40 à 61°.

Sulfuration, de 0,012 à 0,021.

On les administre en bains, douches, contre les affections dartreuses, scrofuleuses ; elles sont efficaces dans les maladies de poitrine.

La Preste. — Cette station, située près de Prats-de-Mollo, possède quatre sources, dont la plus importante est la source Apollon.

Température, 44°.

Sulfuration, 0,015.

Ces eaux sont employées dans les maladies des voies urinaires.

Analyse d'une eau sulfureuse

Dans l'analyse d'une eau sulfureuse, le but principal qu'on se propose d'atteindre, c'est la recherche des quantités brutes de soufre contenues dans cette eau, soit à l'état d'acide sulfhydrique, soit à l'état de monosulfure alcalin. On arrive à ce résultat en suivant la méthode indiquée par Dupasquier. Ce mode d'analyse, fondé sur l'action de l'iode sur les sulfures et sur l'acide sulfhydrique, permet de doser volumétriquement le soufre en se servant d'une liqueur normale ou d'une liqueur titrée d'iode.

En effet, lorsqu'on traite par l'iode une solution d'hydrogène sulfuré ou de monosulfure alcalin, il y a substitution de l'iode à l'hydrogène ou au métal, et mise en liberté de soufre :

$$H^2S + I^2 = 2IH + S$$
$$Na^2S + I^2 = 2NaI + S$$

Aussitôt que la réaction est achevée, la plus légère trace d'iode ajoutée en excès peut être accusée par la coloration bleue qu'elle communique à l'empois d'amidon. Or, les équations ci-dessus montrent que $2 \times 127 = 254$ grammes d'iode mettent en liberté 32 grammes de soufre ; donc, si on connaît la quantité d'iode versée avant d'arriver à la coloration bleue de l'empois d'amidon, on peut calculer facilement la quantité de soufre mise en liberté. On se sert d'ordinaire d'une liqueur normale décime, préparée en faisant dissoudre 12 gr. 7 d'iode dans quantité suffisante d'eau additionnée d'iodure de potassium, 12 grammes, pour obtenir un litre de liqueur ; quelquefois on se sert d'une liqueur titrée renfermant

1 gramme d'iode par litre. Un centimètre cube de liqueur normale décime précipite 0 gr. 0016 de soufre; le même volume de liqueur titrée au millième précipite 0 gr. 000125 de soufre.

Pour faire l'analyse, on prend 100^{cmc} de l'eau à analyser et on les introduit dans un vase à précipiter. On y ajoute quelques gouttes d'eau amidonnée, puis on y verse goutte à goutte, au moyen d'une burette graduée, la liqueur d'iode. On agite constamment. Dès que tout le soufre est précipité, une goutte de solution iodée, ajoutée en excès, colore l'amidon en bleu. C'est le point précis que l'on établit en répétant l'analyse. Dans ce but, et pour éviter l'altération de l'eau sous l'influence de l'air, on versera d'un seul trait, dans 100 centimètres cubes d'eau minérale, la quantité de liqueur d'iode primitivement employée ; puis on continuera à verser goutte à goutte avec la burette, jusqu'à coloration bleue.

Tel est le mode de dosage rapide d'une eau qui ne contiendrait que de l'hydrogène sulfuré ou du monosulfure, ou ces deux corps réunis. Mais il n'en est jamais ainsi pour les eaux sulfureuses naturelles. Ces eaux renferment, en effet, des carbonates et des silicates alcalins ; de plus, par exposition à l'air, elles se chargent de polysulfures et d'hyposulfites.

La présence simultanée des carbonates ou silicates alcalins et du monosulfure détermine, dans l'analyse d'une eau sulfureuse, l'absorption d'une quantité d'iode supérieure à celle qu'eussent absorbée isolément le monosulfure ou le carbonate (1). Dans ce cas, il y a mise en liberté de soufre et production de sulfate, circonstance qui ne se produit pas si le monosulfure est seul en présence de l'iode.

De même, la présence des polysulfures fausse les résultats obtenus par la méthode sulfhydrométrique, puisqu'une même

(1) *Journal de Pharm. et Chimie,* 3^{e} série, t. XLV.

quantité d'iode met en liberté des quantités différentes de soufre, selon qu'elle agit sur un monosulfure ou un polysulfure, comme le montrent les équations suivantes :

$$Na^2S + I^3 = 2NaI + S$$
$$Na^2S + I^2 = 2NaI + 3S$$

On voit dès lors combien il est utile de se tenir en garde contre ces causes d'erreur en exécutant l'analyse à la source même et en se débarrassant des carbonates et des silicates alcalins par le chlorure de baryum.

Maintenant, s'agit-il de déterminer les proportions relatives d'acide sulfhydrique et de monosulfure qui peuvent exister ensemble dans une même eau, on a recours au procédé suivant, indiqué par O. Henry :

On détermine d'abord, par un essai sulfhydrométrique, la quantité totale de soufre contenue dans un volume donné d'eau (100 centimètres cubes par exemple). A un autre volume d'eau égal au premier, on ajoute de l'argent en poudre ; on laisse en contact quelque temps en agitant ; puis on filtre. Tout l'acide sulfhydrique est précipité à l'état de sulfure d'argent, et la liqueur filtrée ne renferme que le monosulfure. Un nouvel essai sulfhydrométrique donne la richesse en sulfure de la liqueur filtrée, et la différence entre les deux essais donne la proportion d'acide sulfhydrique libre que renfermait l'eau.

Pour doser l'hyposulfite existant dans une eau, on désulfure l'eau par un sel de zinc, l'acétate de zinc (Filhol) ou par le carbonate de plomb (Jungfleisch), ou par un sel de cadmium, et on filtre la liqueur pour séparer les sulfures de zinc, de plomb ou de cadmium, qui seraient attaqués par l'iode. Le liquide filtré contient l'hyposulfite dont on détermine la quantité par un essai sulfhydrométrique, en s'appuyant sur la réaction :

$$2\,(S^2O^3Na^2) + I_2 = 2NaI + S^4O^6Na^2$$

Recherche du monosulfure inaltéré. — Si l'on veut apprécier la quantité de sulfure qui reste dans une eau sulfureuse en partie altérée par son exposition à l'air, on prend d'abord son degré sulfhydrométrique ; puis on fait passer dans un égal volume d'eau un courant de CO^2 qui décompose le sulfure. On maintient le courant de CO^2 jusqu'à ce que l'eau ne précipite plus en noir par le nitrate d'argent ammoniacal ; on soumet alors la liqueur à un nouvel essai sulfhydrométrique. La différence entre les deux chiffres obtenus fait connaître la quantité de sulfure inaltéré.

Influence de la température. — Pour obvier aux inconvénients dus à la décoloration de l'iodure d'amidon, à une certaine température, M. Filhol a proposé de se servir d'une solution titrée d'iodure d'amidon dans laquelle on verserait goutte à goutte l'eau à analyser, jusqu'à décoloration, toutes les fois que la température de l'eau dépasserait 65°.

Analyse d'une eau sulfureuse par la méthode des pesées. — On fait bouillir l'eau à analyser avec du sulfate de manganèse SO^4Mn; le soufre seul du sulfure est précipité, comme le montrent les équations suivantes :

$$Na^2S + SO^4Mn = SO^4Na^2 + MnS$$
$$H^2S + Na^2S + SO^4Mn = SO^4Na^2 + MnS + H^2S$$

On dose H^2S de MnS en traitant le précipité par l'acide chlorhydrique et en recevant H^2S qui se dégage dans une solution chlorhydrique d'anhydride arsénieux.

Du poids de As^2S^3 formé on déduit la quantité de sulfure existant dans l'eau, sachant que As^2S^3 correspond à $3Na^2S$.

Si l'on veut doser H^2S libre, on traite l'eau par une solution légèrement acide de nitrate de cadmium. Tout le soufre de H^2S et de Na^2S est précipité ; on lave le précipité de CadS, on le fait sécher et on pèse. Du poids de CadS, on déduit le poids du soufre total contenu dans l'eau à l'état de H^2S et de Na^2S ; et comme on connaît déjà le soufre à l'état de monosulfure, la différence entre ces deux nombres donne le poids p du S existant à l'état d'acide sulfhydrique.

Le poids de H^2S est donné par la formule :

$$x = \frac{p \times 34}{32}$$

FIN

VU BON A IMPRIMER :
Montpellier, le 14 janvier 1888.
Le Recteur de l'Académie,
Correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

VU PERMIS D'IMPRIMER :
Montpellier, le 14 janvier 1888.
Le Directeur,
J.-A. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Bioxyde de mercure par précipitation.
Nitrate de zinc.
Foie de soufre.
Chlorhydrate d'ammoniaque pur.
Extrait de Saturne.
Glycérolé d'amidon.
Teinture de tournesol.
Sulfate de cuivre pur.
Oxyde de chrome.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Encyclopédie chimique de Frémy.
Bulletin de la Société chimique.
Wurtz. — Dictionnaire de chimie.
Berzelius. — Traité de chimie.
Pelouze et Frémy. — Traité de chimie.
Debray. — Traité de chimie.
Annales de phys. et de chimie.
Journal de pharmacie et de chimie.
Dechambre. — Dictionnaire des sciences médicales.
Pétrequin et Socquet. — Traité des eaux minérales. (Comptes rendus de l'Académie des sciences.
E. Soubeiran. — Traité de pharmacie.
L. Soubeiran. — Les Pyrénées-Orientales et leur hydrologie.
— Essai sur la matière organique des sources sulfureuses.